Über n-Octylverbindungen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung

der Hohen philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Freitag, den 8. August 1902, nachmittags 1 Uhr

in der Aula Leopoldina der Königl. Universität

öffentlich verteidigen wird

Paul Lipinski.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Emil Weiss,

Herr Dr. phil. Fritz Zimmer,

Assistent am landwirtschaftlich-technologischen Institut.

BRESLAU, 1902.

Druck von Th. Schatzky, Neue Graupenstrasse No. 5.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung.

Vorliegende Arbeit wurde teils im chemischen Institut, teils im landwirtschaftlich-technologischen Institut der Königl. Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Geheimen Regierungsrat
Professor Dr. A. Ladenburg

sowie

Herrn Professor Dr. Felix B. Ahrens

für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei Ausführung derselben, sowie für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliche Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Professor Dr. C. Hintze

erlaube ich mir für sein mir stets in reichem Masse bewiesenes Wohlwollen und das mir jederzeit entgegengebrachte rege Interesse meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, die in den letzten Jahrzehnten so grosse Fortschritte gemacht hat, dass man heut bereits kaum imstande ist, das ganze Gebiet derselben zu beherrschen, leitet ihre so überaus grosse Zahl von Verbindungen von nur zwei Kohlenwasserstoffen ab: dem Methan CH_4 und dem Benzol C_6H_6.

Die ersten Nachrichten über das Benzol, die Muttersubstanz der „aromatischen" Verbindungen, stammen von Faraday[1]), der im comprimirten Ölgase eine Substanz entdeckte, die er auf Grund der mit derselben angestellten Untersuchungen „Bicarburet of Hydrogen" nannte.

Im Jahre 1834 erhielt Mitscherlich[2]) durch Destillation von Benzoësäure ein Sauerstoff freies Öl, dem er, da es aus Benzoësäure dargestellt worden war, den Namen Benzin gab, welche Bezeichnung Liebig später in Benzol umänderte. Fast zu derselben Zeit, aber unabhängig von dieser Untersuchung, fand Peligot[3]), dass der gleiche Kohlenwasserstoff bei der trocknen Destillation von benzoësaurem Kalk erhalten wird. Wöhler[4]) zeigte, dass sich bei der trockenen Destillation von Chinarinde neben Benzoësäure, Carbolsäure etc. Benzol darstellen lässt.

Von besonderer Wichtigkeit ist die synthetische Darstellung des Benzols aus Acetylen, die Berthelot[5]) entdeckt hat. Erhitzt man nämlich das Gas längere Zeit auf eine

---

[1]) Ann. d. Chim. XXX.

[2]) Ann. Pharm. 9, 43.

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) 56, 59.

[4]) Ann. d. Ch. u. Ph. 51, 146.

[5]) Berthelot, Jahresbericht 1870, 1 und Ann. d. Chim. (4) 9, 469.

Temperatur, bei der Glas zu erweichen beginnt, so verwandelt es sich in ein Gemisch von Polymeren, unter denen in reichlicher Menge Benzol sich vorfindet.

Später fand Marignac[1]), dass „Naphtalinsäurehydrat (Phtalsäure) mit einem Überschuss von gelöschtem Kalk erhitzt, ganz reines Benzin entwickelt."

Einem Schüler Hofmanns, dem Engländer Mansfield[2]), gelang es Benzol im Steinkohlentheer nachzuweisen, eine äusserst wichtige Entdeckung, die es ermöglichte, diesen Körper von nun an in grösseren Mengen darzustellen.

Später fand es Cahours[3]) auch im rohen Holzgeiste, Voelckel[4]) im Buchenholztheer, Bussenius und Eisenstuck[5]), sowie Freund[6]) im Steinöle.

Mit der Entdeckung des Benzols trat die Chemie in ein neues Stadium ihrer Entwicklung, indem dieser Kohlenwasserstoff das Ausgangsprodukt für eine sehr grosse Zahl neuer Verbindungen wurde.

Die Konstitution eines so wichtigen und eigenartigen Körpers zu ergründen, war gar bald das Bestreben vieler Chemiker.

Unter den zahlreichen Theorieen, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, sind die von Kekulé[7]) und von Ladenburg[8]) vor Allem hervorzuheben, die ein unerwartetes Licht, auf das bis dahin noch völlig dunkle Gebiet warfen.

Kekulé hat über die Konstitution des Benzols zwei Hypothesen aufgestellt, von denen die eine allgemeine Anerkennung gefunden hat. Nach dieser sind die sechs Wasserstoffatome im Benzolkern symmetrisch gelagert oder gleichwertig. Es dürfen alsdann keine Isomeriefälle bei den Monosubstitutionsprodukten des Benzols vorkommen, selbst keine bei den Pentasubstitutionsderivaten, vorausgesetzt, dass die

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 42, 217.
[2]) Daselbst 69, 162 und Quart. Journ. Chem. Soc. 1, 244.
[3]) Ann. d. Ch. u. Ph. 76, 286.
[4]) Daselbst 80, 306 und 86, 331.
[5]) Daselbst 113, 151 u. 169.
[6]) Daselbst 115, 19.
[7]) Ann. d. Ch. u. Ph. 137, 132.
[8]) Daselbst 172, 331 und Ladenburg, Theorie d. arom. Verb. 1876.

fünf eingetretenen Atome oder Atomgruppen untereinander identisch sind.

Die Benzolformel von Kekulé giebt aber keinen vollen Ausdruck für die völlige Symmetrie des Benzolkernes.

Ladenburg erhob gegen Kekulé's Sechseckformel den berechtigten Einwand, dass sie nicht drei, sondern vier oder fünf isomere Biderivate des Benzols verlangt, da die Stellungen 1 : 2 und 1 : 6 nach jener Formel nicht vollkommen identisch sind. Denn zwei Substituenten, die sich in der Stellung 1 : 2 befinden, sind an zwei Kohlenstoffatome gebunden, die nur durch je eine Verbindungseinheit an einander gekettet sind, während, wenn sie sich in der Stellung 1 : 6 befinden, sie an zweifach gebundene Kohlenstoffatome geknüpft sind.

Ladenburg nimmt daher eine räumliche Anordnung der sechs Kohlenstoffatome im Benzol an, die in den Ecken eines dreiseitigen Prismas liegen. Nach dieser Prismaformel Ladenburg's sind im normalen Benzolkern keine Doppelbindungen vorhanden, vielmehr ist jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen einwertig verbunden. Auf solche Weise trägt die Formel dieses Forschers der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome vollauf Rechnung und erklärt ebenso einfach die Existenz von nur drei isomeren Bisubstitutionsprodukten.

Besonderes Interesse beanspruchen die Versuche, die angestellt wurden, die Konstitution des Benzols auf physikalischem Wege zu entscheiden.

Brühl[1]), der das Lichtbrechungsvermögen von Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome in einfacher, zweifacher oder dreifacher Bindung enthalten, untersuchte, ist zu dem Schlusse gelangt, dass das Benzol drei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten müsse, womit er Kekulé's Ansicht für bewiesen hält. Zu derselben Folgerung kamen Lossen und Zander[2]) bei ihren Untersuchungen über die spezifischen Volumina einiger Kohlenwasserstoffe.

Julius Thomsen[3]) dagegen, der mit grosser Genauigkeit die Verbrennungswärme solcher Körper bestimmte, ist zu dem

[1]) Ann. d. Ch. 200, 93.
[2]) Ann. d. Ch. 225, 119.
[3]) Ber. 13, 1808.

gerade entgegengesetztem Schlusse gelangt, nach welchem im Benzol neun einfache Bindungen vorkommen; dadurch wäre für die Prismenformel Ladenburg's der vollgiltige Beweis erbracht.

Wie weit sich jedoch diese wichtige Frage in solcher Weise noch entscheiden lässt, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Zahlreich sind die Darstellungsweisen zur Gewinnung von Benzolhomologen, die bekanntlich dadurch entstehen, dass Wasserstoff des Benzols gegen Alkoholradikale ausgetauscht wird. Nur auf zwei von diesen Methoden, die sich am besten bewährt und bisher die meiste Anwendung gefunden haben, soll an dieser Stelle näher eingegangen werden; es sind dies die Synthese von Fittig und diejenige von Friedel und Crafts.

Zur Ausführung der von Fittig[1]) 1864 angegebenen Synthese lässt man auf ein Gemisch bromirter Kohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in ätherischer Lösung metallisches Natrium in dünnen Scheiben einwirken, lässt einige Zeit stehen und erwärmt alsdann vorsichtig auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler, einige Tropfen Essigester beschleunigen zuweilen die Reaktion. Grossen Wert legt Fittig darauf, dass die zur Verwendung kommenden Materialien völlig rein und wasserfrei sind; denn jede Spur Wasser entwickelt mit Natrium Wasserstoff, der im Entstehungszustande die Halogenverbindung reduciren und dadurch Verluste verursachen würde. Der bei der Reaktion nötige Aether muss zunächst mit Wasser ausgeschüttelt werden, um ihn von Alkohol zu befreien; hierauf wird er mit Chlorcalcium und metallischem Natrium sorgfältig getrocknet und zuletzt über metallischem Natrium destillirt.

Bei der Fittig'schen Synthese erfolgt nun die Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5Br + C_2H_5J + 2Na = C_6H_5 \cdot C_2H_5 + NaJ + NaBr.$$

Doch geht diese Reaktion nicht immer im Sinne der Gleichung vor sich, vielmehr treten häufig Nebenreaktionen ein. Das Natrium kann nämlich auch auf zwei Moleküle

[1]) Annal. 131, 303.

Halogenalkyl einwirken, sodass neben dem aromatischen Kohlenwasserstoff auch ein solcher der Fettreihe sich bildet:

z. B. $2C_2H_5J + 2Na = C_4H_{10} + 2NaJ.$

Ferner kann das Natrium auf zwei Moleküle Halogenbenzol seinen Einfluss ausüben, sodass Diphenyl[1]) entsteht:

$$2C_6H_5Br + 2Na = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2NaBr.$$

Die Ausbeute fällt demnach niemals quantitativ aus; welche von den drei Umsetzungen überwiegt, hängt von den Versuchsbedingungen ab.

Krafft und Göttig[2]) haben nachgewiesen, dass die Natriumreaktion um so glatter verläuft, je grösser das Molekül des Halogenalkyls ist, dass ferner die Einführung eines zweiten Radikals, so lange es sich um die Darstellung eines Kohlenwasserstoffes der Parareihe handelt, stets mit Leichtigkeit gelingt, wogegen bei den Gliedern der Ortho- und Metareihe in Bezug auf Ausbeute und Reinigung viel zu wünschen übrig bleibt.

Aus der Thatsache weiterhin, dass von den Monohalogensubstitutionsprodukten der Fettreihe die primären gesättigten und ungesättigten durchweg reaktionsfähig sind, dagegen die secundären und tertiären Halogenverbindungen wie auch die Polyhalogenderivate nur ausnahmsweise brauchbare Ergebnisse liefern, lässt sich schliessen, dass die Bindungsweise des Halogenatoms im Molekül von Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ist.

Von besonderer Bedeutung für die Ausführung der Synthese ist die Temperatur. Die Wärmeentwickelung nämlich ist häufig so beträchtlich, dass der Kolben mit dem Reaktionsgemisch von Anfang an durch kaltes Wasser gekühlt werden muss.

Tritt jedoch die Reaktion nicht sofort ein, so ist doch das Abwarten im Allgemeinen der Beschleunigung durch Wärmezufuhr vorzuziehen, weil man, namentlich im letzteren Falle, die einmal begonnene und in wenigen Augenblicken heftig gewordene Reaktion nicht mehr in seine Gewalt bekommt und fast stets schlechte Ausbeuten erzielt. Je weniger Wärme dagegen zugeführt wird, desto besser werden auch die Aus-

[1]) Fittig, Annal. 121, 363.
[2]) Ber. 21, 3185.

beuten; denn durch Einhaltung niedriger Temperaturen werden die aus der Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe sich ergebenden Nebenreaktionen fast ganz unschädlich gemacht.

Verläuft die Umsetzung ohne äussere Wärmezufuhr regelmässig zu Ende, so wird auch das Ergebnis ein gutes. Da sich aber bei der Fittig'schen Synthese die anfangs blanken Natriumscheiben mit einer tiefblauen, krystallinischen Schicht bedecken, die aus Halogennatrium besteht, ist häufig Erwärmung notwendig, um das Natrium von dieser Schicht zu befreien und wieder reaktionsfähig zu machen. Hierbei sind nun Unregelmässigkeiten durch plötzlich zu hohe Temperaturen kaum zu umgehen, und die Ausbeuten werden schlecht.

Dieser mit so eigentümlichen Schwierigkeiten verbundenen Fittig'schen Synthese steht die Methode von Friedel und Crafts gegenüber. 1877 haben Friedel und Crafts im Aluminiumchlorid ein Reagens in die organische Chemie eingeführt, dessen Gebrauch Substanzen in grosser Anzahl bequem zugänglich gemacht hat; seitdem wird diese Synthese weit häufiger als die Fittig'sche als Darstellungsmethode auf dem Gebiete der fettaromatischen Kohlenwasserstoffe in Anwendung gebracht.

In dem genannten Jahre liessen diese beiden Forscher Chloraluminium anstatt Natrium auf ein Gemisch von Benzol und Halogenalkyl einwirken. Es trat sofort eine heftige Entwicklung von Halogenwasserstoff auf, und nach Beendigung der Einwirkung resultirte das betreffende Alkylbenzol:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl.$$

Wie jedoch das Aluminiumchlorid hierbei wirkt, ist bisher noch nicht befriedigend aufgeklärt, trotz der zahlreichen hierauf gerichteten Untersuchungen. Bei einigen Reaktionen verwendet man kleine Mengen Aluminiumchlorid, um grosse Quantitäten neuer Produkte zu erhalten, in anderen Fällen ist die Menge des entstandenen Produktes proportional dem angewendeten Chlorid. Bekannt ist nur, dass Aluminiumdoppelverbindungen in Form einer dunkelbraunen, schmierigen Masse zurückbleiben, z. B.

$$(C_6H_6)\,AlCl_3,$$

die durch Zusatz von Wasser in basische Chloride des Aluminiums und die organische Substanz zersetzt werden.

Jacobsen[1]) hat beobachtet, dass unter gleichen Bedingungen die Methylirung bei den niederen Kohlenwasserstoffen viel weniger energisch verläuft, als bei ihren höheren Homologen. Dieselbe scheint durchweg um so leichter zu erfolgen, je mehr Methylgruppen in dem betreffenden Kohlenwasserstoffe bereits vorhanden sind.

Wie bei der Synthese von Fittig mehrere Nebenreaktionen eintreten können, so kann auch bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion höher alkylirtes Benzol entstehen, da neue Mengen Aluminiumchlorid auf das eventl. gebildete Produkt einzuwirken vermögen.

Ferner bewirkt das Aluminiumchlorid häufig eine direkte Zersplitterung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, wobei die abgesprengten Reste wiederum mit anderen Kohlenwasserstoffmolekülen in Verbindung treten.

Erhitzt man z. B. Benzol mit Aluminiumchlorid auf 200°, so wird ein Teil in Toluol, Aethylbenzol und auch Diphenyl verwandelt; Toluol liefert unter diesen Bedingungen Paradimethylbenzol, Paramethylaethylbenzol und Metamethylaethylbenzol; ausserdem bilden sich noch hochsiedende Kohlenwasserstoffe.

Zur Erklärung dieser Vorgänge nehmen nun Friedel und Crafts an, dass sich zunächst folgendes bilde:

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 = C_6H_5 \cdot Al_2Cl_5 + HCl;$$

$$2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_5 + 2HCl = C_6H_5 - C_6H_5 + 2Al_2Cl_6 + H_2.$$

Das zuerst entstandene Aluminiumchloriddoppelsalz wird durch die bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol sich bildende Salzsäure zerlegt in Diphenyl unter Rückbildung von Aluminiumchlorid, welch letzteres nun von neuem an der Reaktion teilnehmen kann.

Bei der Anwendung von Toluol findet ähnliches statt.

Diese Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe tritt jedoch im Allgemeinen erst oberhalb 100° ein, während sie bei niedriger Temperatur fast gar nicht in Betracht kommt. Daraus kann man leicht den Schluss ziehen, dass erstens die Temperatur bei der Reaktion niemals höher als für den Verlauf unbedingt erforderlich ist, gesteigert werden darf, und dass zweitens in allen den Fällen die Synthese von Friedel

[1]) Ber. 14, 2624.

und Crafts nicht in Anwendung kommen soll, wo hohe Temperaturen für die Umsetzung erforderlich sind. Von der Dauer der Einwirkung und der Menge des Chloraluminiums wird die Reaktion scheinbar viel weniger beeinflusst als von der Temperatur.

Wie bei der Fittig'schen ist unverkennbar auch bei der Friedel-Crafts'schen Synthese die Parareihe bevorzugt. Nur bei verhältnismässig wenig Verbindungen gehen die Alkyle in die Orthostellung ausnahmsweise, oder wenn jede andere Möglichkeit ausgeschlossen ist, in die Metastellung.

Von Anschütz und Immendorf[1]) ist ferner die Beobachtung gemacht worden, dass eine direkte Übertragung von Alkylen aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffes in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffes stattfindet. So erhielten sie aus Toluol: Benzol und Xylole; aus Xylol: Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol; aus Aethylbenzol: Benzol und Diaethylbenzol.

Jacobsen[2]) erhielt durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Mesitylen neben Isodurol auch Durol. Diese Bildung von Durol hat nach der Ansicht Jacobsens seinen Grund in der Thatsache, dass neben dem Aufbau des Isodurols, als des einzig normalen, nächsten Produktes der direkten Methylirung, ein Abbau, eine Ersetzung von Methyl durch Wasserstoff stattgefunden habe, sei es nun, dass von einem solchen Abbau schon das Mesitylen betroffen worden und aus dem zunächst gebildeten Metaxylol dann Pseudocumol und Durol enstanden war, oder sei es, dass die Produkte der weiteren Methylirung, Penta — und Hexamethylbenzol, durch Wiederabgabe von Methylgruppen zur Bildung von Durol Veranlassung gegeben hatten. Jacobsen giebt für seine Beobachtung folgende Erklärung: „Im Allgemeinen muss angenommen werden, dass bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben den bekannten synthesischen Reaktionen, wie:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl$$

auch Reaktionen der entgegengesetzten Art, wie:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl = C_6H_6 + CH_3Cl$$

---

[1]) Ber. 17, 2816 und Ber. 18, 657.

[2]) Ber. 18, 338.

eintreten können. Das entstehende Methylchlorid wird nun zum Teil zu gleichzeitiger weiterer Methylirung der Kohlenwasserstoffe verwendet. Die höher methylirten Kohlenwasserstoffe können alsdann wieder einen teilweisen Abbau erleiden, so dass indirekt aus den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen auch solche Homologe (wie Durol aus Mesitylen) erhalten werden können, die sich nicht durch einfache Einführung von Methylgruppen von ihnen ableiten lassen. Auf demselben Wege kann ein mehrfach methylirtes Benzol zum Teil in ein damit isomeres, z. B. Mesitylen in Pseudocumol übergeführt werden.

Bei der Einwirkung von Chloraluminium auf die methylirten Benzole werden also gleichzeitig Methylgruppen abgespalten und eingeführt, bis zu einem Gleichtgewichtszustande, der selbstverständlich von den verschiedensten Bedingungen abhängig sein wird. Die höher methylirten Benzole sind im Allgemeinen dem Abbau leichter zugänglich, als ihre niederen Homologen."

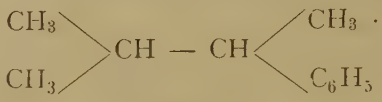
Zu diesen Veränderungen eines Kohlenwasserstoffes kommen nun noch diejenigen, welche häufig die Alkyle selbst durch Aluminiumchlorid erleiden, unter denen besonders die Umlagerungen von Interesse sind. Allerdings lassen die hierüber angestellten Untersuchungen meistens keine vollkommen sichere Entscheidung zu, ob das bei der Reaktion entstandene Produkt von einer Veränderung des Halogenalkyls oder aber von einer erst nachträglich eingetretenen Umlagerung herstammt. So lässt sich zum Beispiel immer nur der Isopropylrest in den aromatischen Kern einführen, gleichgültig, ob Normal- oder Isopropylhalogen angewandt wird.

Dieser interessante Vorgang ist zuerst von Gustavson[1]) beobachtet worden bei der Einwirkung von Normalpropylbromid beziehungsweise Isopropylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Bromaluminium. In beiden Fällen resultirte nur Isopropylbenzol.

Ferner liefert Isobuthylbromid und Benzol nicht, wie man erwarten könnte, Isobuthylbenzol, sondern Tertiärbuthylbenzol. Analog entsteht aus Isoamylchlorid und Benzol nicht

[1]) Ber. 11, 1251.

das entsprechende Isoamylbenzol, sondern ein Isomeres von der Struktur

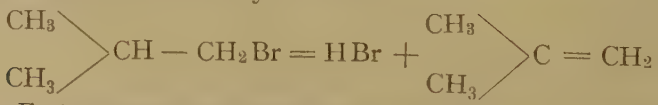


oder

Dass die Normalhalogenpropyle eine Umlagerung in die Isoverbindungen erleiden, ist direkt nachgewiesen.

Kekulé und Schroetter[1]) haben nämlich, als sie der Gustavson bemerkten eigentümlichen Erscheinung nachforschten, die Entdeckung gemacht, dass Aluminiumbromid, auch ohne Anwesenheit von Benzol, eine Umwandlung des Normalpropylbromids in das Isopropylbromid bewirke. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Reaktion nahm Kekulé an, dass das Propylbromid durch Vermittelung des Aluminiumbromids Bromwasserstoff abspalte, und dass das gebildete Propylen direkt Bromwasserstoff in umgekehrter Stellung addire. Vielleicht geht aber das Aluminiumbromid, wenn auch nur für kurze Zeit, mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen eine additionelle Verbindung ein und spielt dadurch die Rolle eines Vermittlers.

Diese Ansicht Kekulé's teilt Schramm[2]), der weiterhin nachwies, dass bei der Bildung von Tertiärbutylbenzol aus Benzol und Isobutylbromid letzteres durch Chloraluminium in Chlorwasserstoff und Butylen zerfällt:



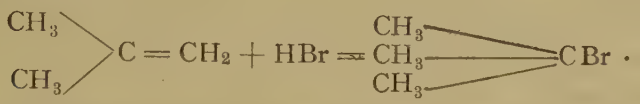
Er ist deshalb der Meinung, dass an das in erster Linie entstandenen Alkylen sich Benzol in der Weise anlagert, dass die Phenylgruppe an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom tritt:

[1]) Ber. 12, 2279.

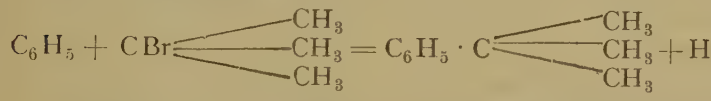
[2]) Ber. 21, R. 728.

In der That vermögen auch, wie Balsohn[1]) gezeigt hat, Alkylene mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Verbindung zu treten.

Für die Bildung dieser Verbindung ist jedoch noch eine andere Auffassung möglich: der entwickelte Bromwasserstoff addirt sich derartig an das Isobutylen, dass dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff führt, sich mit dem Brom verbindet.



Es entsteht Tertiärbutylbromid, das nunmehr mit Benzol Tertiärbutylbenzol liefert:



Während die Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe sich, namentlich durch Einhaltung niedriger Temperaturen, fast völlig beseitigen lässt, ist es bisher unmöglich gewesen, die Bildung der abnormen Reaktionsprodukte, die auf einer Umwandlung der Halogenalkyle beruht, zu verhindern.

Auf diese beiden beschriebenen Synthesen gestützt ist mir die Aufgabe zugefallen, einige Abkömmlinge des Octylbenzols darzustellen, eines Körpers, der zu gleicher Zeit, aber unabhängig von einander, von Ahrens[2]) und von Schweinitz[3]) hergestellt worden ist. Beide erhielten ihn nach der von Fittig angegebenen Methode; Erster durch Einwirkung von Octylchlorid auf Brombenzol, der Letztere aus Octylbromid und Brombenzol.

---

[1]) Bull. d. l. sc. ch. d. Paris 31, 540.
[2]) Ber. 19, 2718.
[3]) Ber. 19, 641.

Experimenteller Teil.

Das Material, welches als Ausgangsprodukt für die folgenden Verbindungen dienen sollte, bestand aus Normaloctylalkohol, der, von Kahlbaum bezogen, bei der Destillation zwischen $189^0 - 192^0$ als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit überging, die nach einiger Zeit eine hellgelbe Färbung annahm.

Der Octylalkohol wurde zunächst verwendet zur Herstellung von

Octyljodid.

$C_8H_{17}J$.

In den stark gekühlten Octylalkohol wurde Jodwasserstoffgas eingeleitet, das in grossen Mengen von dem Alkohol absorbirt wurde, wobei dieser sich tief rotbraun färbte.

Die Halogenisirung geht zwar schon in der Kälte nach einiger Zeit vor sich; jedoch ist es besser, dieselbe in gut verschlossenen Gefässen durch Erwärmen zu fördern. Zu diesem Zwecke wurden Druckflaschen benutzt, worin der mit Jodwasserstoffgas bei 0^0 gesättigte Octylalkohol im Wasserbade zwei Stunden lang auf 100^0 erhitzt wurde.

Nach Verlauf dieser Zeit war die Reaktion vollendet; die Flüssigkeit hatte sich in zwei Schichten geteilt, eine geringe hellere unten, die aus conc. Jodwasserstoffsäure bestand, und in eine darüberstehende dunklere, die neben Octyljodid nur noch wenig unveränderten Alkohol enthielt.

Bei der darauf folgenden Fraktionirung ging letzterer zwischen 200^0—218^0 über, während die bei weitem grösste Menge zwischen 218^0—222^0 als farbloses bis schwach gelb-

lich gefärbtes Octyljodid überdestillirte, welches sehr bald nachdunkelte.

Das zur Halogenisirung erforderliche Jodwasserstoffgas wurde in der von Baeyer ermittelten Weise durch Einwirkung von möglichst conc. Jodwasserstoffsäure auf frisch bereitetes Phosphortrijodid gewonnen.

Molekulare Mengen Jod und Phosphor werden zunächst gesondert in Schwefelkohlenstoff gelöst, hierauf beide Lösungen zusammengemengt. Nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes bleibt ein Kuchen von schön ausgebildeten hellroten Krystallen zurück, die aus Phosphortrijodid bestehen. Auf letzteres lässt man nunmehr rauchende Jodwasserstoffsäure tropfenweise einwirken, die das Phosphortrijodid unter Bildung von Jodwasserstoff zersetzt.

Das entwickelte Jodwasserstoffgas wurde aus dem Entwicklungskolben zunächst durch zwei U-förmig gebogene Röhren, deren Boden mit amorphem Phosphor bedeckt war, um etwa mitgerissenes Jod festzuhalten, geleitet, dann erst gelangte es durch eine mit dem Kolben nach oben aufrecht stehende und mit einem Tubus versehene Retorte in den Alkohol, der von einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben war.

Die Halogenisirung, nach der die Reaktion sich vollzog, erfolgte nach der Gleichung:

$$C_8H_{17} \cdot OH + HJ = C_8H_{17}J + H_2O.$$

Sollen gute Resultate erzielt werden, so ist es von grosser Wichtigkeit, genau nach der angegebenen Weise zu verfahren; denn jede andere Methode zur Gewinnung von Jodwasserstoff, wie z. B. zersetzen des Phosphortrijodids mittels 57,7 % anstatt rauchender Jodwasserstoffsäure oder gar Wasser verschlechtert die Ausbeute an Jodid ganz erheblich.

Das so erhaltene Octyljodid wurde nun weiter verwendet zur Darstellung von

Octylbenzol.

$$C_6H_5 \cdot C_8H_{17}.$$

Nach den Erfahrungen, die bei der Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt

gemacht worden sind, schien der durch die Fittig'sche Reaktion vorgezeichnete Weg der sicherste zu sein, zum Octylbenzol zu gelangen.

Ein Gemisch molekularer Mengen Octyljodid und Brombenzol wurde mit dem dreifachen Volumen absolut trockenen Äther verdünnt und in diese Flüssigkeit dünne, sorgfältig von Steinöl und der oxydirten Oberfläche befreite Natriumscheiben, und zwar etwa das $1^1/_2$fache der berechneten Menge eingetragen. Das Ganze wurde alsdann mit einem Liebig'schen Rückflusskühler verbunden; die Reaktion trat ohne äussere Wärmezufuhr alsbald ein und wurde etwa 12 Stunden sich selbst überlassen.

Zum Schluss wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbade zu gelindem Sieden erhitzt. Das blanke Natrium überzog sich bei diesem Vorgange mit einer blauen Schicht, die aus Jod- und Bromnatrium bestand. Über diesem hatte sich eine hellgelbe Flüssigkeit gebildet, die abgegossen wurde. Das Halogennatrium selbst musste mehrere Male mit Äther extrahirt werden; hierbei zeigte es sich, dass die Salzmasse hartnäckig nicht unbedeutende Mengen des Reaktionsproduktes festhielt, die derselben nur schwierig durch Äther entzogen werden konnten.

Nachdem von dem gelblichen ätherischen Auszuge der Äther auf dem Wasserbade abdestillirt worden war, blieb ein hellgelbes Öl zurück, das einer fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 260^0—264^0 über, die, wie Ahrens und v. Schweinitz nachgewiesen haben, aus Octylbenzol bestand. Als Rückstand blieb im Kolben in geringer Menge eine dunkelbraune, zähe Flüssigkeit, die jedoch nicht weiter untersucht wurde. Das Destillat war anfangs farblos, nahm aber mit der Zeit eine rötlichgelbe Farbe an. Es hatte einen sehr angenehmen aromatischen Geruch und einen süsslich, brennenden Geschmack.

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Octylbenzol.

Setzt man zu rauchender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 Octylbenzol, so bemerkt man sofort eine Einwirkung. Die Säure nimmt eine rotbraune Färbung an,

während das Octylbenzol sich schwarzbraun färbt; gleichzeitig entweichen Dämpfe von Stickstoffdioxyd. Erwärmt man hierauf die Flüssigkeit mehrere Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade, so vereinigen sich die vorher getrennten Schichten zu einer einzigen, die jetzt eine dunkelbraune Farbe zeigt. Ausserdem bemerkt man nach dem Abkühlen des Gemisches hellgelbe Krystalle, die sich in der Flüssigkeit in geringer Menge abgeschieden haben. Ahrens, der ein grösseres Quantum von ihnen hergestellt hat, bestimmte dieselben als m-Mononitrooctylbenzol.

Die Flüssigkeit wurde, getrennt von den ausgeschiedenen Krystallen, vorsichtig in Wasser eingetragen, das sich dabei milchig trübte. Allmählig sammelte sich am Boden des Gefässes ein gelbes, schweres Öl an, welches mit Aether aufgenommen wurde. Diese ätherische Lösung wurde alsdann, um sie von etwa anhaftender Salpetersäure zu befreien, wiederholt mit Sodalösung ausgeschüttelt, mit Wasser gut ausgewaschen und über Chlorcalium getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers blieb eine rotgelbe Flüssigkeit zurück, die sich nicht destilliren liess, sondern bereits bei einer Temperatur von 100° sich zu zersetzen begann; bei ungefähr 130° verwandelte sich die ganze Masse in Kohle. Ich musste daher darauf verzichten, den Siedepunkt zu bestimmen. Um aber festzustellen, welche Nitroverbindung sich gebildet hatte, wurden zwei Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas ausgeführt, die folgende Resultate ergaben:

I.

0,1081 gr Substanz lieferten bei 778 mm Druck und 20° C. 5,6 ccm Stickstoff.

II.

0,1012 gr Substanz ergaben bei 764 mm Druck und 21° C. 5,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_8H_{17}C_6H_4 \cdot NO_2$	I.	II.
$N = 5{,}96\ \%$	6,07 %	5,88 %.

Es lag demnach eine Mononitroverbindung vor.

Um die Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung in Erfahrung zu bringen, wurden 2 gr derselben mit Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Diese Oxydation hatte zwar das Ergebnis, dass sich eine Säure gebildet hatte, jedoch, obwohl die Oxydation 14 Tage in Anspruch nahm, in solch auffallend geringer Menge, dass auf jede weitere Untersuchung verzichtet werden musste, und die Nitroverbindung, wie bereits Ahrens nach einem etwas anders geleiteten Verfahren gezeigt hatte, als o-Nitrooctylbenzol angesehen wurde.

Dasselbe ist ein gelbes, schwach rötlich gefärbtes Öl von eigentümlich aromatischem Geruch. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz wird es zu einer zähen Masse, ohne jedoch krystallinisch zu erstarren. Das o-Nitrooctylbenzol entsteht bei der Nitrirung am schwersten und nur in der Hitze. Es ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Octylbenzol.

Reduktion des o-Nitrooctylbenzols mittels Wasserstoff in stat. nasc.

Von den beiden Methoden, die zur Anwendung kamen, das o-Nitrooctylbenzol durch Wasserstoff zu reduziren, lieferte keine ein befriedigendes Resultat.

25 gr o-Nitrooctylbenzol wurden mit rauchender Chlorwasserstoffsäure übergossen und 30 gr granuliertes Zinn hinzugefügt. Es trat sofort Wasserstoffentwickelung ein, und das schwere Öl erhob sich schwammig an die Oberfläche. Nachdem das Ganze längere Zeit sich selbst überlassen worden war, wurde die Reaktion durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade gefördert. Die schwammige Masse, wie auch das Zinn, lösten sich zum grössten Teile zu einer rotbraunen, birnenartig riechenden Flüssigkeit.

Das ganze Reaktionsprodukt wurde jetzt vorsichtig in überschüssiges kaltes Wasser eingetragen, zum Kochen erhitzt und in die heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das Zinn auszufüllen. Nachdem von dem ausgeschiedenen Schwefelzinn abfiltrirt worden war, wurde das Filtrat eingedampft. Doch trotz Einleitens von Wasserstoff trat beim Eindampfen der entzinnten Lösung des zu er-

wartenden o-Amidooctylbenzols starke Braunfärbung auf. Das salzsaure o-Amidooctylbenzol liess sich daher auch nicht krystallisirt erhalten; Versuche, Gold-, Platin- und Quecksilbersalze darzustellen, misslangen gleichfalls; denn immer wieder fielen amorphe Abscheidungen aus, so oft man dieselben auch abfiltrirte.

Der zweite Versuch wurde mit Natriumamalgam angestellt. Doch auch dieser führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Beim Eindampfen der Lösung zeigte sich gleichfalls die Braunfärbung, sodass Abstand genommen werden musste, das Salz rein zu gewinnen. Dass aber dennoch eine Reduktion sowohl des mit Zinn und Salzsäure als auch des mit Natriumamalgam behandelten o-Nitrooctylbenzols stattgefunden hatte, liess sich aus der Bildung von Azofarbstoffen nachweisen.

Wenn man nämlich, wie Liebermann[1]), zur Konstitution der Azonaphtolfarbstoffe schreibt, „nach den Versuchen von Pfaff zu einem dünnen Brei von α-Naphtol in Kalilauge, die nach der Gleichung:

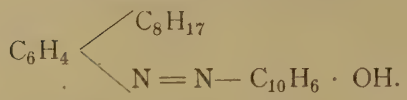
$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + NaNO_2 + C_{10}H_7 \cdot OH = NaCl + C_6H_5N = NC_{10}H_6 \cdot OH + 2H_2O$$

erforderliche Menge von Anilinsalz und Natriumnitrit zufügt, so tritt vom Beginn des Zusatzes des letzteren Reagens die Farbstoffbildung ein. Wird aber unter genau gleichen Bedingungen β-Naphtol angewendet, so bleibt die Mischung auch nach dem Zusatze von Natriumnitrit so gut wie farblos. Setzt man hierauf reichlich Alkali zu der Mischung, so bildet sich auch hier ein sehr schöner Farbstoff. Hieraus ergiebt sich zunächst eine Verschiedenheit in der Azotirungsfähigkeit des α-Naphtols von seinen Isomeren, welche bis dahin, trotzdem mehrere hierher gehörige Verbindungen bekannt waren, der Beobachtung entgangen sind. Der letztere Umstand erklärt sich daraus, dass man die Azofarbstoffe meist anders, nämlich so dargestellt hat, dass das Diazotirungsgemisch der alkalischen Lösung zugefügt wird, wo infolge des überschüssig vorhandenen Alkalis die Farbstoffbildung nach Obigem auch beim β-Naphtol sofort eintreten muss".

---

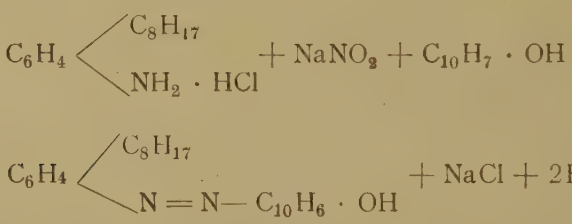
[1]) Ber. 16, 2858.

Octylphenylazo-α-naphtol.



Fein pulverisirtes α-Naphtol wurde in wenig Kalilauge zu einem Brei gelöst und in die wässerige Lösung des durch die Reduktion von o-Nitrooctylbenzol erhaltenen Produktes, die mit Natriumnitrit versetzt und mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert war, eingetragen. Die ganze Flüssigkeit färbte sich sofort tief rot, während gleichzeitig ein roter, flockiger Niederschlag ausfiel, der aus Alkohol in roten Blättchen krystallisirte.

Die Reaktion bei der Bildung dieses Farbstoffes muss nach folgender Bildung vor sich gegangen sein:



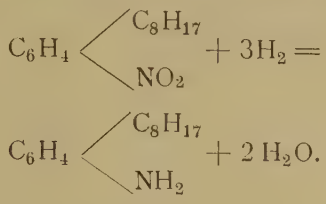
Der Gehalt an Stickstoff in dieser Verbindung wurde nach der Methode von Dumas festgestellt und folgendes Resultat erhalten:

0,1167 gr Subst. entwickelten bei 761 mm Luftdruck und 19° C. 7,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,78%	7,69%

Dass bei dieser Verbindung der Gehalt an Stickstoff etwas zu niedrig gefunden wurde, mag wohl seinen Grund darin haben, dass die Substanz sich nur äusserst schwer und langsam verbrennen liess. Jedenfalls ist aber aus der Bildung dieses, sowie auch des folgenden Azofarbstoffes ersichtlich, dass die zur Darstellung von Farbstoffen notwendige Amido-Verbindung vorgelegen haben muss, und zwar die des o-Amido-

octylbenzols. Die Reduktion des o-Nitrooctylbenzols dürfte wohl hierbei nach folgender Gleichung stattgefunden haben:



$$C_6H_4 \begin{cases} C_8H_{17} \\ NO_2 \end{cases} + 3H_2 =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} C_8H_{17} \\ NH_2 \end{cases} + 2\,H_2O.$$

Octylphenylazo-β-naphtol.

In die wässrige Lösung des mit Natriumnitrit behandelten und mit Salzsäure schwach angesäuerten o-Amidooctylbenzols wird das in einem Überschuss von Kalilauge gelöste β-Naphtol langsam eingetragen. Dabei färbt sich die Lösung zunächst rot, gleichzeitig fällt ein flockiger Niederschlag aus. Bei weiterem Eintragen der Naphtollösung geht die Farbe ins Grünliche über, bis schliesslich, nachdem alles eingetragen ist, Lösung und Niederschlag eine grünlichgelbe Färbung zeigen. Letzterer krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 142° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen wandeln sich diese in eine dunkle Masse um, die sich im Alkohol mit prachtvoll karmoisinroter Farbe löst.

Eine Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode ergab das der erwarteten Zusammensetzung entsprechende Resultat:

0,1462 g Substanz lieferten bei 763 mm Luftdruck und 17° C. 10,2 ccm Stickstoff.

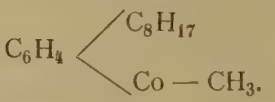
Berechnet:	Gefunden:
N = 7,78%	8,13%

Diese beiden beschriebenen Farbstoffe besitzen intensive Färbekraft und gehen direkt ohne Beize auf Wolle.

Darstellung von Ketonen.

Zur Gewinnung dieser Klasse von Verbindungen, sowohl der rein aromatischen wie auch der gemischt aromatischen kann man sich mit Vorteil der von Friedel und Crafts aufgefundenen Methode bedienen. Dieselbe beruht darauf, dass man auf aromatische Kohlenwasserstoffe entweder ein aromatisches oder aliphatisches Säurechlorid bei Gegenwart von Chloraluminium, einwirken lässt, wobei ein Benzolwasserstoffatom durch einen Säurerest ersetzt wird.

Octylphenyl-methyl-keton.



Zu einem Gemisch von 17 gr Octylbenzol und 8 gr Acetylchlorid in einem Überschuss von Schwefelkohlenstoff wurde unter häufigem Umschütteln in kleinen Mengen etwa $1^1/_2$ gr Aluminiumchlorid zugefügt; die anfangs farblose Flüssigkeit nahm hierbei eine dunkelrotbraune Färbung an. Nachdem das Ganze etwa 10 Stunden lang auf einem schwachsiedenden Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt worden war, wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt; es blieb ein rotbraunes Öl zurück. Um nun einer Zersplitterung des entstandenen Produktes nach Möglichkeit vorzubeugen, wurde dasselbe nicht, wie Friedel und Crafts es vorschreiben, mit Wasser zersetzt, sondern direkt einer Destillation unterworfen. Hierbei zeigte es sich, dass eine Fraktionirung bei gewöhnlichem Druck zunächst nicht möglich ist. Im Vaccuum dagegen liess sich

das Öl ohne jegliche Zersetzung destilliren, wobei als Destillat eine hellgelbe Flüssigkeit resultirte, die nunmehr bei gewöhnlichem Druck fraktionirt werden konnte. Die Hauptmenge ging um 300° herum als ein gelbes, eigentümlich riechendes Öl über. Dasselbe ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, löst sich dagegen leicht im heissen Alkohol und Aether. Eine Elementaranalyse derjenigen Fraktion, die zwischen 300°—302° aufgefangen wurde, hatte folgendes Ergebnis:

0,1097 gr Substanz lieferten
0,3326 gr CO_2 und
0,1039 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{24}O$:	Gefunden:
C = 82,76%	82,69%
H = 10,34%	10,52%

Die Ausbeute betrug etwa 60—70% der theoretischen Menge. Als Keton musste sich dieser Körper in das entsprechende

Oxim

$$C_6H_4 \begin{cases} C_8H_{17} \\ C = (N.OH) - CH_3 \end{cases}$$

überführen lassen.

Eine Auflösung von 4 gr Octylphenyl-methyl-keton in einem Überschuss von Alkohol wurde mit den erkalteten conc. Lösungen von 5 gr salzsaurem Hydroxylamin und 12 gr Kali versetzt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser eingetragen und mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Es fiel zunächst schwefelsaures Kali aus, das durch Wasserzusatz aufgelöst werden musste.

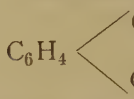
Aus der wässrigen, milchig getrübten Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen gelblichweisse Flocken ab, die aus Alkohol, unter Zusatz von einigen Tropfen Wassers bis zur eben beginnenden Trübung, in schönen, weissen Blättchen krystallisirten und in Alkohol sowie in Aether sehr leicht löslich waren, in Wasser aber nicht in Lösung gingen. Der Schmelzpunkt derselben wurde zwischen 42°—43° bestimmt.

Eine Stickstoffbestimmung nach der Methode von Dumas ergab folgendes Resultat:

0,1844 gr Substanz entwickelten bei 779 mm Luftdruck und 21° C. 8,7 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,67 %	5,51 %.

Octylphenyl-phenyl-keton.



Octylbenzol und Benzoylchlorid treten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in ganz analoger Weise wie beim Octylphenyl-methyl-keton Octylbenzol und Acetylchlorid unter Bildung eines Ketons zusammen; nur muss man beim Zusatz von Aluminiumchlorid jeden Überschuss des letzteren nach Möglichkeit vermeiden, weil sonst scheinbar eine Verharzung des ganzen Produktes eintritt.

19 gr Octylbenzol und 14 gr Benzoylchlorid wurden mit 50 gr absolut trockenem Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit Rückflusskühler verbunden, auf dem Wasserbade zu gelindem Sieden erhitzt. Gleichzeitig wurden in kleinen Portionen 2,8 gr Aluminiumchlorid in kurzen Zeiträumen hinzugefügt. Nachdem die hierbei lebhaft auftretende Salzsäureentwickelung vollständig nachgelassen hatte, wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und das als Rückstand erhaltene dunkelrotbraune Oel im Vaccuum einer fraktionirten Destillation unterworfen. Der Hauptanteil ging bei 85 mm Druck zwischen 104°—110° über.

Zwei Elementaranalysen lieferten folgende Werte:

I.

0,1230 gr Substanz ergaben 0,3851 gr CO_2 und 0,0996 gr H_2O.

II.

0,0702 gr Substanz ergaben 0,2202 gr CO_2.

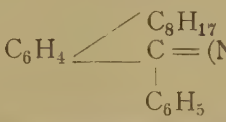
Berechnet für $C_{21}H_{26}O$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 85,71 %	85,39 %	85,55 %
H = 8,84 %	8,99 %.	

Bei der zweiten Analyse verunglückte die Wasserbestimmung.

Das Octylphenyl-phenyl-keton ist ein hellgelbes, angenehm aromatisch riechendes Öl, das sich in Alkohol sehr schwer, leichter dagegen in Aether löst.

Die Herstellung des diesem Keton entsprechenden

Oxims



ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden; denn infolge der schweren Löslichkeit sowohl des Octylphenyl-phenyl-ketons als auch des salzsauren Hydroxylamins in Alkohol wird das Zustandekommen der Reaktion sehr erschwert. Daher ist auch die Ausbeute an Oxim eine schlechte.

5 gr Keton wurden in heissem Alkohol gelöst mit einer möglichst concentrit alkoholischen Lösung von 4 gr salzsaurem Hydroxylamin und 5 gr Kali versetzt und 4 Stunden lang mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aus der milchigen Flüssigkeit fiel das Oxim in weissen Blättchen aus, die aus Alkohol in kleinen weissen Nädelchen krystallisirten und zwischen 106°—107° schmolzen. Beim Umkrystallisiren verringerte sich die Ausbeute ganz erheblich, indem ein Teil der Verbindung zu verharzen schien.

Stickstoffbestimmung:

0,0702 gr Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas analysirt, bei 19° C. und 752 mm Luftdruck 3,1 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,53%	5,02%.

γ-Keto-α-Phenyl-δ-Octylphenylpropen.

Lässt man auf molekulare Mengen von Octylphenyl-methyl-keton und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung ver-

dünnte Natronlauge einwirken, so bemerkt man zunächst ein Nachdunkeln der anfangs hellgelben Flüssigkeit, aber ohne irgend welche Krystallbildung.

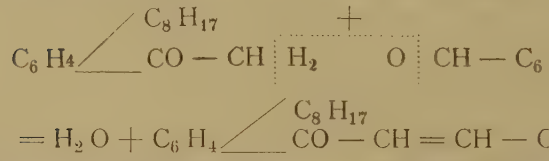
Erst nach tagelangem Stehen und bei guter Kühlung scheidet sich aus der nunmehr dunkelgelben Lösung ein breiartiges Produkt aus, das aus Alkohol in Form schwachgelblich gefärbter Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen schon bei 18° und sind in kaltem Alkohol schwer löslich, gehen aber in heissem Alkohol und in Aether leicht in Lösung.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,0984 gr Substanz lieferten 0,3106 gr CO_2 und 0,0806 gr H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{28}O$:	Gefunden:
C = 86,25%	86,09%
H = 8,75%	9,10%

Die Reaktion muss nach der Gleichung verlaufen sein:

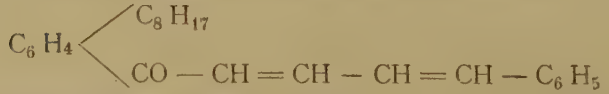


$$C_6H_4\begin{cases}C_8H_{17}\\CO-CH\end{cases} + \begin{matrix}H_2 & O\end{matrix} \quad \begin{matrix}CH-C_6H_5 =\\ \\ \end{matrix}$$

$$= H_2O + C_6H_4\begin{cases}C_8H_{17}\\CO-CH=CH-C_6H_5\end{cases}$$

d. h. Keton und Aldehyd haben sich durch Vermittlung der Natronlauge unter Austritt eines Moleküls Wasser durch eine Doppelbindung mit einander vereinigt. Derartige Condensationen sind zuerst 1880 von Gustav Schmidt[1]) und 1881 von Claisen[2]) beobachtet worden.

ε-Keto-α-Phenyl-ε-Octylphenyl-α,γ-Pentadiën.



$$C_6H_4\begin{cases}C_8H_{17}\\CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5\end{cases}$$

Die Darstellung dieses Körpers ist analog derjenigen des vorigen Ketons. Molekulare Mengen Octylphenyl-methylketon und Zimmtaldehyd in alkoholischer Lösung werden zusammen gebracht und mit einigen Cubikcentimetern verdünnter

[1]) Ber. 13, 2342; 14, 1460.
[2]) Ber. 14, 2468.

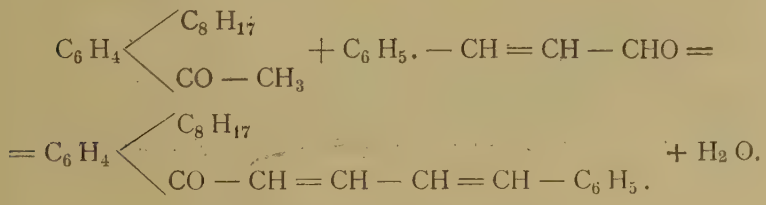
alkoholischer Natronlauge versetzt. Nach etwa 6 Stunden wird die hellgelbe Lösung tief dunkelgelb und nach Verlauf einiger Tage rotbraun, gleichzeitig sammeln sich am Boden des Gefässes gelbe Flocken in reichlicher Menge an. Aus Alkohol krystallisiren dieselben in Form gelber, seideglänzender Blättchen, die in Alkokol und Aether leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 75°—76° besitzen.

Eine Elementaranalyse lieferte das der erwarteten Zusammensetzung entsprechende Resultat:

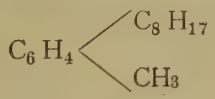
0,1254 gr Substanz gaben 0,3984 gr CO_2 und 0,1001 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 86,71%	86,65%
H = 8,76%	8,87%

Auch diese Reaktion dürfte sich nach der Gleichung vollzogen haben:



p-Methyloctylbenzol.



Wie beim Octylbenzol wurde auch bei diesem Homologen desselben mit Erfolg die Fittig'sche Synthese in Anwendung gebracht.

In die ätherische Lösung von 24 gr Octyljodid und 17 gr p-Bromtoluol wurden dünne, sorgfältig gereinigte Natriumscheiben, etwa das $1^1/_2$fache der berechneten Menge, eingetragen und alsdann am Rückflusskühler 10 Stunden sich selbst überlassen. Nach kurzem Erwärmen wurde hierauf von dem gebildeten Halogennatrium abfiltrirt, der Aether abgedampft und der Rückstand einer fraktionirten Destillation unterworfen. Zwischen 281°—283° ging die Hauptmenge

über, die bei guter Kühlung bereits im Kühler zu einer weissen, krystallinen Masse, erstarrte. Durch schwaches Erwärmen löste sich diese zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf, an der sich schon nach kurzer Zeit eine blaue Fluorescenz bemerkbar machte. Da die Analysen einen zu grossen Wassergehalt ergaben, lag die Vermutung nahe, dass die Fluorescenzerscheinung durch die aus der Luft stammende Feuchtigkeit bedingt sei. Die gewöhnlichen Trockelmittel waren nicht imstande letztere zu entfernen, selbst Stehenlassen über metallischem Natrium hatte keinen merklichen Erfolg. Erst durch Destillation über metallischem Natrium ist es gelungen, ein farbloses, aromatisch riechendes Öl zu erhalten, dessen Schmelzpunkt zwischen 11^0—12^0 bestimmt werden konnte.

Bei der Verbrennung lieferten 0,1758 gr Substanz 0,5682 gr CO_2 und 0,1888 gr H_3O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 88,24%	88,15%
H = 11,76%	11,93%.

Das p-Methylbenzol ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in heissem Alkohol und in Aether vollständig auf, in kaltem Alkohol dagegen nur wenig und ist hygroskopisch.

Oxydation des p-Methyloctylbenzols.

Zur Feststellung der Konstitution wurden 2 g Methyloctylbenzol mit Kaliumpermanganat in 3 procentiger Lösung der Oxydation unterworfen. Da eine Reaktion in der Kälte nicht eintrat, wurde zunächst im Wasserbade erwärmt; doch machte die Oxydation auch da nur sehr geringe Fortschritte. Um den Prozess zu beschleunigen, wurde deshalb über freier Flamme in einem Papin'schen Topf erhitzt. Aber auch so nahm die Oxydation noch etwa 30 Tage in Anspruch.

Das von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte, alkalisch reagirende Filtrat wurde zum grössten Teil eingedampft und die concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt. Es trat milchige Trübung ein und als feste Verbindung schied sich ein graues Pulver ab.

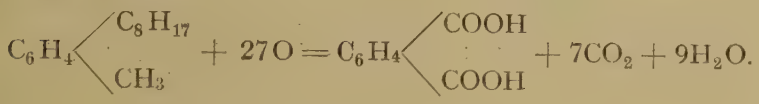
Dasselbe wurde abfiltrirt, in Sodalösung gelöst und daraus durch Salzsäure wieder ausgefällt. Nachdem diese Operation

einige Male wiederholt worden war, resultirte ein weisses Pulver, das sich als unschmelzbar erwies, was, wie erwartet, auf die Bildung von Terephtalssäure hindeutete.

Eine Elementaranalyse bestätigte diese Annahme:
0,0755 gr Substanz lieferten: 0,1432 gr CO_2 und 0,0264 gr H_2O.

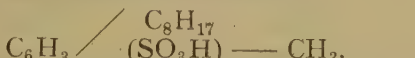
Berechnet für $C_6H_4(COOH)_2$:	Gefunden:
C = 51,81%	51,73%
H = 3,61%	3,89%

Die Reaktion war demnach nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



$$C_6H_4\begin{cases}C_8H_{17}\\CH_3\end{cases} + 27O = C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 7CO_2 + 9H_2O.$$

p-Octyltoluolsulfosäure

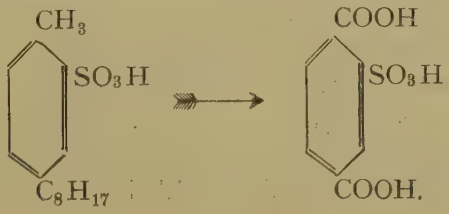


$$C_6H_3\begin{cases}C_8H_{17}\\(SO_3H)\\CH_3\end{cases}$$

Zu 2 gr gut gekühltem Methyloctylbenzol wurde tropfenweise rauchende Schwefelsäure zugefügt, bis nach öfteren Schütteln klare Lösung eingetreten war. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig, unter Vermeidung jeder Erwärmung, in kaltes Wasser eingetragen.

Durch Behandlung der wässrigen Lösung mit Bleicarbonat wurde zunächst das Bleisalz der Säure und daraus, nach dem Ausfällen des Bleies mittels Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates, die freie Säure als eine dicke, syrupähnliche Flüssigkeit gewonnen, die im Vaccuum in kleinen, weissen, an der Luft zerfliesslichen Blättchen krystallisirte.

Eine Oxydation dieser Sulfosäure war nicht nötig; denn an welcher Stelle des Benzolringes die Substitution durch die SO_3H—gruppe auch erfolgt war, es hätte doch stets dieselbe Sulfoterephtalsäure entstehen müssen:



Octyltoluolsulfosaures Barium.

Dieses Salz wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung der Octyltoluolsulfosäure mit reinem kohlensaurem Barium erhalten und krystallisirte in mikroskopisch kleinen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich waren.

Krystallwasserbestimmung: 0,0841 gr lufttrockener Substanz verloren bei 130° C 0,0023 gr H_2O.

Bariumbestimmung: 0,0822 gr Substanz lieferten 0,0261 gr Bariumsulfat entsprechend 0,0153 gr Ba.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 2,49%	2,73%
Ba = 19,05%	18,61%.

Das octyltoluolsulfosaure Barium krystallisirt demnach mit einem Molekül Wasser.

Octyltoluolsulfosaures Blei.

Zu der wässrigen, siedendheissen Lösung des octyltoluolsulfosauren Bariums wurde in kleinen Mengen kohlensaures Blei solange zugesetzt, bis alles Barium als kohlensaures Barium ausgefällt war. Dasselbe wurde heiss abfiltrirt, mit kochendem Wasser sorgfältig ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade langsam eingedampft. Hierbei krystallisirte das octyltoluolsulfosaure Blei in mikroskopisch kleinen, weissen Blättchen mit 4 Molekülen Wasser.

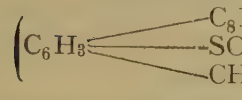
Wasserbestimmung: 0,1129 gr lufttrockener Substanz verloren, auf 130° C. erhitzt, 0,0099 gr Wasser.

Bleibestimmung: 0,1030 gr Substanz lieferten 0,0372 gr Bleisulfat, entsprechend 0,0254 gr Blei.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O=8,54%	8,77%
Pb=24,47%	24,66%

Das octyltoluolsaure Blei löst sich in Wasser sehr leicht.

Octyltoluolsulfosaures Kupfer.



Die wässrige Lösung der Octyltoluolsulfosäure wurde mit kohlensaurem Kupfer in geringem Überschuss behandelt, von letzterem alsdann abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Es war keine Krystallbildung zu bemerken, vielmehr bestand der Rückstand aus einer compacten, bläulichgrünen, amorphen Masse.

Wasserbestimmung: 0,2619 gr Salz verloren bei 130° C. 0,0180 gr H_2O.

Kupferbestimmung: 0,2439 gr Substanz gaben 0,0572 gr Cu_2S entsprechend 0,0229 gr Cu.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O=6,67%	6,87%
Cu=9,43%	9,39%

Das Kupfersalz löst sich in heissem Wasser leicht, schwierig dagegen in kaltem und krystallisirt mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser.

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf p-Octyltoluol.

Lässt man auf rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 bei sorgfältigem Vermeiden jeder Erwärmung und unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise p-Octyltoluol einwirken, so färbt sich die Säure braunrot, ohne eine Schichtung aufzuweisen. Die Einwirkung geht demnach schon in der Kälte vor sich, und man kann das Reaktionsprodukt, ohne dasselbe vorher zu erwärmen, sofort vorsichtig in kaltes Wasser eintragen, das bei diesem Vorgange milchige Trübung annimmt. Bei guter Kühlung lassen sich hierbei an der Oberfläche des Wassers durchsichtige Krystalle beobachten, die sich aber bald, zumal bei schwachem Erwärmen, in ein wasserhelles Öl umwandeln.

Nachdem sich die trübe Flüssigkeit geklärt hat, bemerkt man am Boden des Gefässes ein dickes gelbes Öl, das sich daselbst abgesetzt hat.

Infolgedessen lag hier die Vermutung nahe, dass zwei verschiedene Produkte, ein Öl, das leichter war als Wasser,

und ein zweites, das darin untersank, entstanden waren. Es wurde daher die über dem am Boden des Becherglases befindlichen Öle stehende Flüssigkeit abgegossen und mit Aether ausgezogen, wobei das aufschwimmende Öl in Lösung ging. Um dem Aetherauszuge die etwa anhaftende Salpetersäure zu entziehen, wurde derselbe wiederholt mit Soda behandelt, hierauf mit Wasser gut ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers blieb ein hellgelbes Öl zurück, das bei guter Kühlung erstarrte und einen Schmelzpunkt von 19^0-20^0 zeigte. Da es sich selbst im Vaccuum nicht destilliren liess, sondern schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur verkohlte, wurde es direkt analysirt, um den Stickstoffgehalt festzustellen. Es lieferten:

0,1718 gr Substanz bei 774 mm Luftdruck und 19^0 C. 8,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_2$	Gefunden:
N = 5,62%	5,73%

Demnach lag eine Mononitroverbindung vor und zwar ein Mononitro-p-octyltoluol.

Dinitro-p-octyltoluol.

Wie erwähnt, hatte sich ausser der oben beschriebenen Mononitroverbindung am Boden des Gefässes ein dickes, gelbes Öl abgesetzt, das in der Kälte syrupförmig erstarrte und beim Erwärmen sich zu einer dicken, zähen Flüssigkeit auflöste, die leicht vom Aether aufgenommen wurde. Nach dem Reinigen der ätherischen Lösung zunächst mit Natriumcarbonat, dann mit Wasser und Trocknen derselben über Chlorcalcium, wurde der Aether abdestillirt und als Rückstand ein rotbraunes Öl erhalten, das sich nicht destilliren liess.

Verbrennungen lieferten folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung:

I.

0,0757 gr Substanz entwickelten bei 762 mm Druck und 21^0 C. 6,4 ccm N.

II.

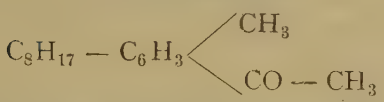
0,1071 gr Substanz ergaben bei 774 mm Luftdruck und 22° C. 9 ccm N.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1392 gr Substanz lieferten 0,3120 gr CO_2 und 0,0970 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}N_2O_4$	Gefunden:
C = 61,22%	61,13%
H = 7,45%	7,74%
N = 9,52%	9,65% u. 9,69%.

Octyltolyl-methyl-keton.



Der Rest des p-Methyloctylbenzols, etwa 2 gr, wurde mit 0,8 gr Acetylchlorid vermischt und das Gemenge mit der 10 fachen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt. Nachdem 0,2 gr Aluminiumchlorid hinzugefügt waren, wurde solange am Rückflusskühler erwärmt, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes resultirte ein dickflüssiges, gelbbraunes Öl, das zunächst im Vaccuum destillirt werden musste.

Das hellgelbe Destillat wurde hierauf bei gewöhnlichem Drucke fraktionirt; doch konnte der Siedepunkt nicht genau festgestellt werden, weil nicht genügend Material vorhanden war.

Eine Verbrennung von 0,0884 gr Substanz lieferte 0,2679 gr CO_2 und 0,0867 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,93%	82,65%
H = 10,57%	10,89%

Lebenslauf.

Ich, Paul Lipinski, bin am 10. August 1874 zu Ober-Lazisk, Kreis Pless, geboren. Von Ostern 1894 bis Michaelis 1899 studirte ich extra ordinem Chemie an den Universitäten zu Breslau und Rostock. Nach privater Vorbereitung bestand ich als Extraneus am humanistischen Gymnasium zu Ohlau am 9. September 1901 das Abiturienten-Examen und wandte mich hierauf wieder dem Studium der Chemie zu.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abel, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Elster, Geinitz, Hintze, Ladenburg, Lenard, Matthiessen. O. E. Meyer, Michaelis, Störmer, Wolf.

Ihnen allen sage ich hiermit meinen Dank.

Thesen.

1. Die Existenz des Isoconiins ist unzweifelhaft erwiesen und nur mit Hilfe des asymmetrischen Stickstoffs zu erklären.

2. Von allen radioactiven Substanzen, die bisher aufgefunden worden sind, kann nur das Radium als Element angesehen werden.

3. Die Zugehörigkeit des Pentlandit zum regulären System ist noch nicht erwiesen.